

(19)日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11)国際公開番号

WO99/02586

発行日 平成11年(1999)12月21日

(43)国際公開日 平成11年(1999)1月21日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup> 識別記号 FI  
C08J 5/24  
B32B 3/12  
5/28

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求(全 41 頁)

出願番号 特願平11-508452  
(21)国際出願番号 PCT/JP98/03095  
(22)国際出願日 平成10年(1998)7月10日  
(31)優先権主張番号 特願平9-202563  
(32)優先日 平9(1997)7月11日  
(33)優先権主張国 日本(JP)  
(31)優先権主張番号 特願平9-203781  
(32)優先日 平9(1997)7月14日  
(33)優先権主張国 日本(JP)  
(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), JP, US

(71)出願人 東レ株式会社  
東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号  
(72)発明者 岸 肇  
愛媛県松山市新立町1丁目11番地 ライオンズマンション石手川公園601号  
(72)発明者 林 政彦  
愛媛県伊予市下吾川232番地220  
(72)発明者 東 利昭  
愛媛県温泉郡重信町田窪1159

(54)【発明の名称】 織物ブリブレグおよびハニカムサンドイッチパネル

(57)【要約】

少なくとも【A】強化繊維織物、【B】熱硬化性樹脂または熱硬化性樹脂組成物、【C】樹脂微粒子からなり、カバーファクターが95%以上であることを特徴とする織物ブリブレグおよび該織物ブリブレグからなるスキンパネルと【D】ハニカムコアとからなることを特徴とするハニカムサンドイッチパネルであって、ブリブレグとしてのタック（粘着性）経時変化が少なく、適切なドレープ性（しなやかさ）を有し、ハニカムサンドイッチパネルのスキンパネルとして用いるに際してハニカムコアとの自己接着性に優れる織物ブリブレグ、および、ブリブレグ硬化物よりなるスキンパネル内部のポロシティが少なく、さらに、スキンパネル表面の穴や凹みが少なく表面平滑性に優れたハニカムサンドイッチパネルが得られる。

**【特許請求の範囲】**

1. 少なくとも次の〔A〕、〔B〕、〔C〕からなり、カバーファクターが95%以上であることを特徴とする織物プリプレグ。

〔A〕強化繊維織物

〔B〕熱硬化性樹脂または熱硬化性樹脂組成物

〔C〕樹脂微粒子

2. 〔A〕が、少なくとも炭素繊維および／または黒鉛繊維を含有する強化繊維織物であることを特徴とする請求項1に記載の織物プリプレグ。

3. 強化繊維マルチフィラメント系の糸厚みが、0.05～0.2mm、糸幅／糸厚み比が30以上である織物を〔A〕とすることを特徴とする請求項1～2のいずれかに記載の織物プリプレグ。

4. 〔A〕が、引張弾性率200GPa以上である炭素繊維系からなる強化繊維織物であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の織物プリプレグ。

5. 強化繊維マルチフィラメント系のフィラメント数が、5000～30000本である織物を〔A〕とすることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の織物プリプレグ。

6. 炭素繊維マルチフィラメント系を織系とし、織物目付が100～320g/m<sup>2</sup>である織物を〔A〕とすることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の織物プリプレグ。

7. 〔A〕が、平織、綾織、絡み織、縐子織から選ばれる織構造を有することを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の織物プリプレグ。

8. 〔B〕が、ASTM D 5045-91に基づいて測定される硬化後の破壊靱性値K<sub>IC</sub>が1.0MPa・m<sup>1/2</sup>以上となる熱硬化性樹脂組成物であることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の織物プリプレグ。

9. 〔B〕が、硬化後のガラス転移温度が160℃以上である熱硬化性樹脂組成物であることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の織物プリプレグ。

10. 〔B〕として少なくともエポキシ樹脂および／またはフェノール樹脂を含有することを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載の織物プリプレグ。

11. [B] として少なくともエポキシ当量400以上のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂を含有することを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載の織物プリプレグ。

12. [B] が、熱可塑性樹脂を含有する熱硬化性樹脂組成物であることを特徴とする請求項1～11のいずれかに記載の織物プリプレグ。

13. [B] が、ポリアミド、ポリエーテル、ポリエステル、ポリイミド、ポリスルホンから選ばれる少なくとも1つを含有する熱硬化性樹脂組成物であることを特徴とする請求項1～12のいずれかに記載の織物プリプレグ。

14. [B] が、ゴム成分を含有する熱硬化性樹脂組成物であることを特徴とする請求項1～13のいずれかに記載の織物プリプレグ。

15. ゴム成分が、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴムであることを特徴とする請求項14のいずれかに記載の織物プリプレグ。

16. [C] が、熱可塑性樹脂微粒子であることを特徴とする請求項1～15のいずれかに記載の織物プリプレグ。

17. [C] が、ポリアミド、ポリエーテル、ポリエステル、ポリイミド、ポリスルホン、ポリウレタンから選ばれる少なくとも1つの樹脂微粒子であることを特徴とする請求項1～16のいずれかに記載の織物プリプレグ。

18. [C] の素材の弾性率が、[B] の弾性率よりも低いことを特徴とする請求項1～17のいずれかに記載の織物プリプレグ。

19. [C] が熱可塑性樹脂微粒子であり、その粒子径が、1～50 $\mu$ mであることを特徴とする請求項1～18のいずれかに記載の織物プリプレグ。

20. [C] の含有量が、[B] および[C] からなる樹脂中の2～15%の範囲にあることを特徴とする請求項1～19のいずれかに記載の織物プリプレグ。

21. [B] + [C] の含有量が、[A] + [B] + [C] の全重量中33～50重量%の範囲にあることを特徴とする請求項1～20のいずれかに記載の織物プリプレグ。

22. 少なくとも次の[A]、[B]、[C] からなるスキンパネルと[D] からなることを特徴とするハニカムサンドイッチパネル。

[A] 強化繊維織物

[B] 熱硬化性樹脂または熱硬化性樹脂組成物

[C] 樹脂微粒子

[D] ハニカムコア

23. 請求項2～21のいずれかからなる請求項22に記載のハニカムサンドイッチパネル。

24. [A]、[B]、[C] からなるスキンパネルが、ハニカムコア [D] の上下面に存在することを特徴とする請求項22に記載のハニカムサンドイッチパネル。

25. [D] が、アラミドハニカム、アルミハニカム、ペーパーハニカム、GF RPハニカム、グラファイトハニカムから選ばれるハニカムコアであることを特徴とする請求項22に記載のハニカムサンドイッチパネル。

## 【発明の詳細な説明】

織物プリプレグおよびハニカムサンドイッチパネル

## 技術分野

本発明は、織物プリプレグおよびハニカムサンドイッチパネルに関するものである。さらに詳しくは、プリプレグとしてのタック（粘着性）経時変化が少なく、適切なドレープ性（しなやかさ）を有し、ハニカムサンドイッチパネルのスキンパネルとして用いるに際してハニカムコアとの自己接着性に優れる織物プリプレグ、および、プリプレグ硬化物よりなるスキンパネル内部のポロシティが少なく、さらに、スキンパネル表面の穴や凹みが少なく表面平滑性に優れたハニカムサンドイッチパネルに関するものである。

## 背景技術

従来から、強化繊維とマトリックス樹脂とからなる繊維強化複合材料は、その優れた力学物性などから、航空機、自動車、産業用途に幅広く使われている。近年、その使用実績を積むに従い、繊維強化複合材料に対する要求特性は、ますます厳しくなっている。繊維強化複合材料の力学物性や耐久性を十分に引き出すために強度低減に繋がる欠陥を少なくすることが重要である。特に、航空機用構造材料や内装材においては、軽量化の観点から、繊維強化複合材料をスキンパネルとしてハニカムサンドイッチパネルに用いるケースが増加している。ハニカムコアとしてはアラミドハニカムやアルミニウムハニカムがあるが、特にアラミド紙からなるハニカムコアの両面にプリプレグを積層し、プリプレグそのものの硬化とプリプレグとハニカムコアとの接着を同時に行う、いわゆるコキュア成形によってハニカムサンドイッチパネルを製造することが一般的に行われている。

ここで、ハニカムコアとスキンパネルとしてのプリプレグ積層体との接着強度は重要であり、従来、フィルム状の接着剤をハニカムコアとプリプレグ積層体との間に挟みプリプレグを硬化させると同時に接着剤も硬化させサンドイッチパネルを成形する手法が多用されてきた。しかしながら、ハニカムサンドイッチパネ

ルのより一層の軽量化および成形コスト低減の見地から、フィルム状の接着剤を用いなくてハニカムとプリプレグを直接接着すること（以下、自己接着性と称す

る) が近年求められている。

しかし、フィルム状の接着剤を用いずに接着すると、フィルム状の接着剤中の樹脂に相当する樹脂が存在しないため、フィルム状の接着剤の代わりにプリプレグに内在する樹脂がハニカムコア側へ成形中に移動しハニカム壁を十分に濡らさねばならず、高接着強度を達成することは難しい課題であった。プリプレグ積層体からハニカムコアの厚み方向に、ハニカムの壁に沿って樹脂が垂れ、あるいはせり上がった状態で硬化した部分をフィレットと呼ぶが、このフィレットをハニカムコアと上下のスキンパネル間に十分に形成することが困難なのである。樹脂の粘度が低すぎる場合には、上側のスキンパネルからハニカム壁に沿って樹脂が流れ落ちすぎる傾向にあり、結果として上側スキンパネルとハニカムコアとの接着強度が不足する。一方、樹脂粘度が高すぎると樹脂がハニカム壁を充分濡らすことができず、特に下側スキンパネルとハニカムコアとの接着強度が不足しやすい。

一方、プリプレグ内在樹脂がハニカムコア壁側へ配分されなければならない分、積層体中の樹脂絶対量が不足し、スキンパネル中にポロシティができやすくなるといった問題もある。ハニカムサンドイッチパネルの場合、ハニカムコアの六角形状空洞の上下部分のプリプレグには成形中に圧力がかからないため、通常のプリプレグ積層体を成形するよりポロシティが発生しやすい。

また、従来から、スキンパネル表面のピット、樹脂かすれ等の欠陥を少なくするため、フィルム状の接着剤をプリプレグ積層体の表面に貼り、プリプレグと共に硬化する手法が多用されてきたが、ハニカムサンドイッチパネルの一層の軽量化および材料コスト、成形コスト低減の見地から、フィルム状の接着剤を用いなくて平滑で表面欠陥のないスキンパネルを成形できればより望ましい。

しかし、フィルム状の接着剤を用いないと接着フィルム中の樹脂に相当する樹脂が存在しないため、スキンパネル表面に残る樹脂が相対的に少なくなり、高品位の表面状態を達成することは難しい課題であった。

ハニカム成形に用いることを目的とした炭素繊維を強化繊維とするプリプレグ

およびマトリックス樹脂に関する従来技術として以下のものがある。



米国特許第4, 500, 660号公報には、特定のエポキシ樹脂と両末端に官能基を有するブタジエンアクリロニトリル共重合体とエポキシ樹脂との反応生成物にジシアンジアミドを配合したエポキシ樹脂組成物が開示されている。プリプレグとハニカムの自己接着性およびスキンパネルの層間剪断強度の改良を目的としている。しかしながら、該米国特許は、スキンパネルの表面平滑性向上を目的とするものではなく、使用されている硬化剤から本発明に比較し耐熱性も十分でないし、樹脂組成には樹脂微粒子が配合されていないため、本発明の目的を達成されるものではない。

特開昭58-82755号公報においては、エポキシ樹脂、両末端にカルボキシル基を有する液状のブタジエンアクリロニトリル共重合体とエポキシ樹脂との反応生成物に、硬化剤としてジシアンジアミドとジアミノジフェニルスルホンを併用した組成物を用いれば、プリプレグとハニカムコアとの自己接着性、特に高温下における接着強度が高くなることおよびハニカムサンドイッチパネル表面板に欠陥を発生させないとの目的が記載されている。しかしながら、該特開では、プリプレグとしてのタック性の経時変化抑制について何ら述べられていないし、樹脂組成には樹脂微粒子が配合されていないため本発明の目的を達成していない。

また、米国特許5, 557, 831号公報においては、チキソトロピー性の高い樹脂をハニカムコキュア用織物プリプレグに用いスキンパネル内部のポロシティを減少させる効果の記載がある。しかしながら、該米国特許は、樹脂組成には樹脂微粒子が配合されておらず、プリプレグとハニカムコアとの自己接着性に乏しいものであった。

一方で、プリプレグを使用する場合にしばしば問題になるのが、プリプレグのタック性（粘着性）、およびドレープ性（しなやかさ）である。これらの性質はプリプレグを取り扱う際の作業性に大きく影響する。

プリプレグのタック性が小さすぎると、プリプレグの積層工程において、重ねて押さえつけたプリプレグがすぐに剥離してしまい、積層作業に支障をきたす。かかる場合には、適度のタック性が得られるまで作業環境温度を高くする必要が生じる。逆にプリプレグのタック性があまり大きすぎると、例えば誤って重ねて

しまった場合などプリプレグの自重で張り付いてしまい、あとで剥離して修正することが困難になってしまう。

また、プリプレグのドレープ性が乏しいと、プリプレグが堅いため積層作業が著しく低下すると共に、積層したプリプレグが金型の曲面やマンドレルの形状に正確に沿わず、しわ状になったり、強化繊維が折れ、成形品に欠陥が生じてしまう。このような場合にも、作業環境温度を高くする必要が生じるが、タック性とのバランスを採るのが難しく、これらは、成形作業上の非常に大きな問題となっている。

これらの、プリプレグのタック性やドレープ性は主としてマトリックス樹脂の粘弾性に支配されるが、一般にエポキシ樹脂の粘弾性は温度依存性が大きく、作業環境の温度が変動すると、粘着性やドレープ性が変化し、場合により作業が不可能になってしまうことがある。

さらには、プリプレグ作製直後は表面に樹脂が比較的多く存在するため適度のタック性を有する場合でも、時間が経つにつれ樹脂の内部への沈み込みが起こり次第にタック性が低くなるという経時変化を示す傾向があり、同一条件での積層作業ができなくなり工業材料として問題が大きい。樹脂粘度が比較的高い場合はタック性の経時変化が小さくなる傾向があるが、一方でドレープ性が不足しがちになる。

プリプレグのタック性やドレープ性を適正化して成形作業性を向上することを目的として、高分子エポキシ樹脂を配合したエポキシ樹脂組成物が、特開昭62-127317号公報や特開昭63-308026号公報に開示されている。また、特開平2-20546号公報には、ドレープ性と樹脂フローの適正化を目的として、ニトリルゴム変性エポキシ樹脂を配合したエポキシ樹脂組成物が開示されている。しかし、これらの手法では、プリプレグのタック性やドレープ性のいずれかを改良し得たとしても、両者のバランスが不適當であったり、得られる成形体の力学特性が犠牲になるなど、それぞれに不都合を有していた。

また、プリプレグのタック性等を改良する手法としては、エポキシ樹脂に熱可塑性樹脂やエラストマーなどの高分子化合物を配合することが知られている。例えば、特開昭58-8724号公報、特開昭62-169829号公報に示され



るポリビニルホルマール樹脂を配合する方法、特開昭55-27342号公報、特開昭55-108443号公報、特開昭56-2119号公報に示されるポリビニルアセタール樹脂を添加する方法、特開昭52-30187号公報に示されるポリビニルブチラール樹脂を添加する方法、特開平5-117423号公報に示されるポリエステルポリウレタンを配合する方法、特開平4-130156号公報に示されるポリビニルエーテルを配合する方法などが知られている。

しかし、かかる方法では樹脂粘度が上昇しドレープ性が悪くなってしまうという制約があり、満足できるタック性、ドレープ性を両立する樹脂を見出すことが困難であった。

つまり、従来技術では、良好な物性、とりわけハニカムコキュア用途に求められる自己接着性を有しつつ、適切なタック性を経時変化なく保ち、ドレープ性も十分有する織物プリプレグを得ることは困難であった。

以上の公知例に開示された技術は、スキンパネル／ハニカムコア間の自己接着性が充分でなかったり、あるいはスキンパネル中のポロシティ低減を目的とせず、その効果について述べていないものであった。また、ハニカムサンドイッチパネルのスキンパネルとしてのプリプレグの外側に接着フィルムを貼らずに、プリプレグを積層、硬化した板表面をスキンパネルの表面そのものとして用いた際の表面平滑性が以上の公知例に開示された技術では充分でなかった。さらに、織物プリプレグとしてのタック性、ドレープ性を向上し、その経時変化の低減を可能とする技術は認められない。つまり、スキンパネルとハニカムコアとの自己接着性向上とスキンパネル中のポロシティ低減さらにはハニカムサンドイッチ体のスキンパネルとした際の表面平滑性向上、及びプリプレグとしてのタック性の経時変化抑制や、良好なドレープ性のすべてを満足するプリプレグを設計することは極めて難しい課題であった。

#### 発明の開示

本発明は、ハニカムとの自己接着性およびスキンパネル内のポロシティ低減の特性に優れ、さらにハニカムサンドイッチスキンパネル表面の欠陥低減とプリプレグとしての適切なタック性を経時変化なく保ち、ドレープ性に優れた織物プリ

プレグを提供することを目的とする。

本発明の織物プリプレグを硬化してなる成形体は耐熱性、靱性、耐衝撃性が高いため優れた構造材料として利用できるものである。

本発明の目的を達成するため、本発明は次の構成を有する。

すなわち、少なくとも次の〔A〕、〔B〕、〔C〕からなり、カバーファクターが95%以上であることを特徴とする織物プリプレグである。

〔A〕強化繊維織物

〔B〕熱硬化性樹脂または熱硬化性樹脂組成物

〔C〕樹脂微粒子

さらには、少なくとも次の〔A〕、〔B〕、〔C〕からなるスキンパネルと〔D〕からなることを特徴とするハニカムサンドイッチパネルである。

〔A〕強化繊維織物

〔B〕熱硬化性樹脂または熱硬化性樹脂組成物

〔C〕樹脂微粒子

〔D〕ハニカムコア

織物プリプレグのカバーファクターとは、織糸部分の存在面積がプリプレグ全体面積中に占める割合のことである。織糸がよく拡がるほど、カバーファクターが高くなる。カバーファクターが95%以上の織物プリプレグをスキンパネルとして用いることにより、スキンパネル内部の欠陥であるポロシティが少なくなるため剛性、強度に優れたスキンパネルとなり、クライミングドラムピール法にて評価するスキンパネルとハニカムコアとの自己接着性が優れ、また、スキンパネルの表面平滑性が良いハニカムサンドイッチパネルを得ることができる。また、樹脂をプリプレグ表面に保ちやすくプリプレグのタック経時変化が少なくなるのである。カバーファクターが不十分な場合は、成形体のスキンパネル表面にピット、スキンパネル内部にポロシティが発生しやすく、クライミングドラムピール強度が小さくなり、プリプレグとしてはタック性の経時変化が大きくなる。また、カバーファクターが大きいとバーンスルー特性に優れ耐火性の良い成形板が得られる。本発明に特に適したカバーファクターの範囲は96%以上であり、さらに好ましくは97.5%以上である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明において〔A〕は、強化繊維織物である。

強化繊維として、ガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維、ボロン繊維、アルミナ繊維、炭化ケイ素繊維などが用いられる。これらの繊維は2種以上混合して用いてもかまわない。より軽量で、より耐久性の高い成形品を得るためには、特に、炭素繊維や黒鉛繊維の使用が好ましい。繊維本来の引張強度やハニカムサンドイッチパネルとしたときの耐衝撃性が高いという面から、ストランド引張強度4.4 GPa以上、引張り破断伸度1.7%以上の高強度炭素繊維がより好ましい。

さらに耐衝撃性向上の面から引張伸度が1.7%以上である炭素繊維の使用が特に好ましく、引張弾性率Eが200 GPa以上、破壊ひずみエネルギーが4.0 mm・kgf/mm<sup>3</sup>以上であることが好ましい。引張弾性率Eが高い強化繊維を用いることは、自己接着性評価の1つであるクライミングドラムピール法において高強度を得ることに繋がる。こうした高強度高伸度炭素繊維として、例えば、東レ（株）製T700SCやT800H、T1000G等が挙げられる。

強化繊維織物として従来公知の二次元織物を用いることができる。織物組織としては平織、綾織、絡み織、縹子織といった織物が好ましい。特に平織構造が薄い成形体を造りやすく適している。織物の織糸は繊維束からなるが、一つの繊維束中のフィラメント数が2500～3000本の範囲が好ましい。2500本を下回ると繊維配列が蛇行しやすく強度低下の原因となりやすい。また、3000本を上回るとプリプレグ作製時あるいは成形時に樹脂含浸が起こりにくい。より好ましくは、2800～25000本の範囲である。特にフィラメント数が5000～25000本のものがハニカムスキンパネルの表面平滑性向上の観点から好ましい。

同様に繊維束の織度が1500～20000デニールであることが好ましい。1500デニールを下回ると繊維配列が蛇行しやすく、20000デニールを上回るとプリプレグ作製時あるいは成形時に樹脂含浸が起こりにくい。

多数本の炭素繊維からなる実質的に撚りのない扁平な炭素繊維マルチフィラメ

ント糸を織糸とした織物を用いることは、織物プリプレグを長時間放置しておいても織物繊維の動きが小さく表面樹脂の沈み込みが起こりにくいため、プリプレグのタック性の経時変化を抑制するため好ましい。また、成形中のプリプレグにおいても織物繊維の動きが小さく表面樹脂の沈み込みが起こりにくいため、硬化後のハニカムサンドイッチパネルの表面平滑性向上をもたらす好ましい。ここで「実質的に撚りがない」とは、糸長1mあたりに1ターン以上の撚りがない状態をいう。特に、実質的にマルチフィラメント糸に撚りがなく、集束性がフックドロップ値で100～1000mm、好ましくは100～500mmの範囲にあるマルチフィラメント糸からなる織物を用いることが、織物繊維の動きを小さくし織糸の扁平状態を維持しやすく、プリプレグのタック経時変化抑制およびハニカムサンドイッチパネルの表面平滑性向上の観点から好ましい。撚りや振れがあると、このフックドロップ値が小さくなる。

炭素繊維糸を用いた補強織物とする場合、一般に炭素繊維はその製造工程において切れたフィラメントのローラーへの巻き付きによる工程トラブルを防ぐため、プリカーサーの繊維束のフィラメント同士を交絡させて、炭素繊維糸に集束性を付与している。また、サイジング剤の付着量やフィラメント同士の接着により炭素繊維糸に集束性を付与している。フィラメント同士の交絡度合い、サイジング剤の付着量や接着の度合いによって集束性を制御する。フックドロップ値が100mm以下となり集束性が強すぎると、後述する織物のカバーファクターあるいはプリプレグのカバーファクターを大きくしにくく、プリプレグのタック性の経時変化抑制効果が小さくなる。また、プリプレグの樹脂含浸性が劣りやすい。その結果、スキンパネルの表面ピットや内部のボイドが発生しやすくなる。フックドロップ値が1000mm以上であると炭素繊維糸の集束性が悪くなり毛羽が発生しやすく製織性が悪くなり、また複合材料としての強度低下につながる。

炭素繊維マルチフィラメント糸が扁平であり、糸厚みが0.05～0.2mm、糸幅／糸厚み比が30以上、織物目付が100～320g/m<sup>2</sup>である織物を用いることは、クリンプを小さく抑え、織物繊維の動きを小さくし、樹脂含浸後のプリプレグ中の樹脂の動きが少なくタック性の経時変化を抑制するため好ましい。また、こうした扁平な織糸を用いることによって通常の織物より繊維密度の

高い

織物を得ることができ、ハニカムサンドイッチパネルの表面平滑性も向上するため好ましい。また扁平な織系を用いることはスキンパネルの剛性を高め、内部欠陥であるポロシティ減少効果をもたらし、自己接着性評価法の1つであるクライミングドラムピール法において高強度を得ることに繋がる。織物プリプレグとしての厚さが、0.15～0.35mmであることは織系の屈曲に基づく凹凸があまり発生せず、ハニカムサンドイッチパネル表面平滑性向上の観点から好ましい。

以上のような扁平な炭素繊維マルチフィラメント系を用いた織物は、たとえば、特開平7-300739号公報に記載の手法にて作製できる。

本発明においては、プリプレグまたはスキンパネル中の樹脂含量が33～50重量%の範囲が好ましい。樹脂含量が33重量%以下の場合、プリプレグのタック性が劣りやすく、スキンパネル上の表面ピットや樹脂かすれ、およびスキンパネル内のポロシティが発生しやすくハニカムコアとの自己接着性が低下する。また、樹脂含量が50重量%を越えるとプリプレグ作製時や成形時に樹脂流出が起こりやすいという懸念点があり、また成形体の重量が増えるため軽量化の利点が小さくなる。特に好ましくは樹脂含量が35～45重量%の範囲である。

本発明において[B]は、熱硬化性樹脂または熱硬化性樹脂組成物である。ここで熱硬化性樹脂とは、熱または光や電子線などの外部からのエネルギーにより硬化して、少なくとも部分的に三次元硬化物を形成する樹脂であれば特に限定されない。好ましい熱硬化性樹脂として、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ビニルエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、シアネート樹脂、マレイミド樹脂、ポリイミド樹脂等が挙げられる。

熱硬化性樹脂として、エポキシ樹脂が好ましく用いられる。

特に、アミン類、フェノール類、炭素炭素二重結合を有する化合物を前駆体とするエポキシ樹脂が好ましい。

具体的には、アミン類を前駆体とするグリシジルアミン型エポキシ樹脂としてテトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、トリグリシジルー

ー

アミノフェ



ノール、トリグリシジルアミノクレゾールの各種異性体が挙げられる。テトラグリシジルジアミノジフェニルメタンは耐熱性に優れるため航空機構造材としての複合材料用樹脂として好ましい。

フェノールを前駆体とするグリシジルエーテル型エポキシ樹脂も好ましい。ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、レゾルシノール型エポキシ樹脂が挙げられる。これらのなかでもエポキシ当量400以上のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂を用いることにより、プリプレグが硬化してなるスキンパネルとハニカムコアとの自己接着性が高くなるため好ましい。

液状のビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、レゾルシノール型エポキシ樹脂は低粘度であるために、他のエポキシ樹脂や添加剤の配合に好ましい。

固形のビスフェノールA型エポキシ樹脂は、液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂に比較し架橋密度の低い構造を与えるため耐熱性は低下させるが、より靱性の高い構造を得させるため適宜配合して好ましく用いられる。特に、スキンパネルとハニカムコアとの自己接着性を向上せしめたりプリプレグのタック性経時変化を抑制する効果があり、また樹脂粘度を高めパネルの表面樹脂を確保することにより表面平滑性を高めるため好ましい。

ナフタレン骨格を有するエポキシ樹脂は、低吸水性かつ高耐熱性の硬化樹脂を与えるため好ましい。また、ビフェニル型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ジフェニルフルオレン型エポキシ樹脂も低吸水性の硬化樹脂を与えるため好適に用いられる。ウレタン変性エポキシ樹脂、イソシアネート変性エポキシ樹脂は破壊靱性、伸度の高い硬化樹脂を与えるため好ましい。

これらエポキシ樹脂は単独で用いてもよいし、適宜配合して用いてもよい。少なくとも2官能のエポキシ樹脂および3官能以上のエポキシ樹脂を配合することは、樹脂の流動性と硬化後の耐熱性を兼ね備えるものとするため好ましい。特にグリシジルアミン型エポキシとグリシジルエーテル型エポキシの組合わせは、耐



熱性、耐水性とプロセス性の両立を可能にするため好ましい。また、少なくとも室温で液状のエポキシ樹脂 1 種と室温で固形状のエポキシ樹脂 1 種とを配合することは、プリプレグのタック性とドレープ性を適切なものとするため好ましい。フェノールノボラック型エポキシ樹脂やクレゾールノボラック型エポキシ樹脂は

耐熱性が高く吸水率が小さいため、耐熱耐水性の高い樹脂を与えるため好ましい。これらを配合することによって、耐熱耐水性を高めつつプリプレグのタック性、ドレープ性を調節できる。

エポキシ樹脂の硬化剤としては、エポキシ基と反応し得る活性基を有する化合物であればこれを用いることができる。好ましくは、アミノ基、酸無水物基、アジド基を有する化合物が適している。より具体的には、例えば、ジシアンジアミド、ジアミノジフェニルメタンやジアミノジフェニルスルホンの各種異性体、アミノ安息香酸エステル類、各種酸無水物、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ポリフェノール化合物、イミダゾール誘導体、脂肪族アミン、テトラメチルグアニジン、チオ尿素付加アミン、メチルヘキサヒドロフタル酸無水物のようなカルボン酸無水物、カルボン酸ヒドラジド、カルボン酸アミド、ポリメルカプタン、三フッ化ホウ素エチルアミン錯体のようなルイス酸錯体などがあげられる。芳香族ジアミンを硬化剤として用いると、耐熱性の良好なエポキシ樹脂硬化物が得られる。特にジアミノジフェニルスルホンの各種異性体は耐熱性の良好な硬化物を得るため最も適している。その添加量は化学量論的に当量となるよう添加することが好ましいが、場合によって、例えば当量比 0.7 ~ 0.8 附近を用いると高弾性率樹脂が得られるため好ましい。これらの硬化剤は単独で使用しても併用してもよい。また、ジシアンジアミドと尿素化合物、例えば 3,4-ジクロロフェニル-1,1-ジメチルウレアとの組合せ、あるいはイミダゾール類を硬化剤として用いると比較的低温で硬化しながら高い耐熱耐水性が得られるため好ましい。酸無水物にて硬化することはアミン化合物硬化に比べ吸水率の低い硬化物を与えるため好ましい。その他、これらの硬化剤を潜在化したもの、例えばマイクロカプセル化したものを用いれば、プリプレグの保存安定性、特にタック性やドレープ性が室温放置しても変化しにくいため好ましい。

また、これらエポキシ樹脂と硬化剤、あるいはそれらの一部を予備反応させた物を組成物中に配合することもできる。この方法は、粘度調節や保存安定性向上に有効である場合がある。

熱硬化性樹脂として、フェノール樹脂も好ましく用いられる。

フェノール樹脂は難燃性が高く、内装材や建材として好ましい。特に航空機内装

材としてハニカムサンドイッチパネルは軽量ながら高強度、高剛性であるため好ましいが、フェノール樹脂をスキンパネルのマトリックス樹脂とすれば、火災時の難燃性、低発煙性に優れるため好んで用いられる。

一般に、熱硬化性フェノール樹脂は、フェノール、クレゾールやキシレノール等のアルキルフェノール、あるいは、さらにアルキルフェノールのベンゼン環の一部がハロゲン原子で置換されたハロゲン化アルキルフェノール等の各種フェノール類と、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、フルフラール等のアルデヒド類との縮合反応によって合成される。熱硬化性フェノール樹脂は、その合成時の触媒によって二種類に大別され、その一方は酸性触媒によって合成されるノボラック型フェノール樹脂であり、他方は、塩基性触媒によって合成されるレゾール型フェノール樹脂であるが、本発明には両方を用いることができる。ノボラック型フェノール樹脂は、加熱硬化に際し、触媒としてヘキサメチレンテトラミン等のアミン系硬化剤を必要とするが、レゾール型フェノール樹脂は加熱のみでも硬化する。酸触媒を添加すれば、より低温でレゾール型フェノール樹脂を硬化させることができる。また、アンモニアレゾール型フェノール樹脂やベンゾオキサジン型フェノール樹脂も好ましい。ベンゾオキサジン型フェノール樹脂とは、フェノール類とアルデヒド類とアミン類から合成されるオキサジン環を有する樹脂である。開環重合により硬化するため縮合水の発生がなく成形体にボイドが生じにくい。したがって、高強度の成形体を得やすく好ましい。フェノール類としてビスフェノールを選択すれば2官能となるため、架橋密度が高くなり耐熱性が向上するので好ましい。原料のビスフェノールとしてはビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ビフェニル、ジヒドロキシベンゾフェノン、ジフェニルフルオレン等の種々の構造を用いることができる。また、ナフトール、ナ

フトジオールのような多環フェノール類も原料として用い得る。

フェノール樹脂は、溶媒や水に溶解あるいは分散されたものが多いが、固形分濃度が高いほど成形物にボイドが発生しにくいため本発明には好ましい。特に固形分が70重量%以上、さらには80重量%以上のものが好ましい。

熱硬化性樹脂として、シアネート樹脂も好ましく用いられる。

シアネート樹脂とは、ビスフェノールやフェノールノボラックに代表されるよ

うな多価フェノールのシアン酸エステルである。一般にエポキシ樹脂より、耐熱性が良好であり吸水率が低いため、吸水高温状態での特性が重視される場合に好ましい。

熱硬化性樹脂として、マレイミド基を分子中に平均して2個以上有するマレイミド樹脂も、耐熱性が良好であり好ましい。

その他、ポリイミド樹脂、ビニル基やアシル基を有する樹脂、例えばビニルエステル樹脂や不飽和ポリエステル樹脂を〔B〕として用いることもできる。

硬化樹脂のガラス転移温度 ( $T_g$ ) が160℃以上となる熱硬化性樹脂組成物を用いることは、ハニカムサンドイッチパネルに十分な耐熱性を付与できるため好ましい。

さらに、熱硬化性樹脂には、未硬化樹脂の粘弾性や硬化樹脂の剛性や靱性を改良するため種々の改質剤を添加できる。具体的には固形ゴム、液状ゴム、熱可塑性樹脂エラストマー、熱可塑性樹脂、無機粒子や短繊維等から選ばれる1種以上の添加剤が好ましく用いられる。

一般に固形ゴムは、液状ゴムに比べて同一量をエポキシ樹脂に溶解した場合の粘度上昇が大きく、成形過程の樹脂組成物を適度な粘度レベルに保ちながら、比較的成形物の耐熱性を維持できるため好ましい。樹脂組成物の粘弾性関数の温度依存性を減少し、プリプレグを扱う作業環境温度の変動があっても取扱い性が悪化しにくく、またプリプレグ放置によるタック性の経時変化を小さくし、硬化物であるスキンパネルの表面平滑性を向上せしめる。固形ゴムとしてはブタジエンとアクリロニトリルのランダムコポリマーであるアクリロニトリル-ブタジエン共重合体がエポキシ樹脂との相溶性の面から好ましい。アクリロニトリルの共重

合比を変化させることでエポキシ樹脂との相溶性を制御できる。さらにエポキシ樹脂との接着性をあげるために官能基を有する固形ゴムがより好ましい。官能基としては、カルボキシル基、アミノ基などがある。特にカルボキシル基を含有する固形アクリロニトリル-ブタジエンゴムが好ましい。また、水素化ニトリルゴムも耐候性に優れるため好ましい。これら固形ゴムの市販品としてNIPOL 1072、NIPOL 1072J、NIPOL 1472、NIPOL 1472HV、NIPOL 1042、NIPOL 1043、NIPOL DN631、NIPOL

L1001、ZETPOL 2020、ZETPOL 2220、ZETPOL 3110（以上、日本ゼオン（株）製）等が挙げられる。

ゴムが官能基を有しエポキシ樹脂との混合中にエポキシ基と反応し、幾らかの高分子量化や分岐構造を形成することは、プリプレグ放置によるタック性の経時変化を抑え、硬化後のスキンパネルの表面平滑性を高めるため好ましい。特に、こうした予備反応を積極的に用いる場合は、優れた表面平滑性を与えプリプレグのタック経時変化を効果的に抑制するために必要な添加量が、予備反応させない場合に比較して少量でよい。例えば、予備反応を意図しない場合に固形ゴムを7重量%添加して達成できるプリプレグのタック性、成形板の表面平滑性を、積極的に固形ゴムとエポキシ樹脂を加熱下にて予備反応させれば固形ゴム3重量%程度の添加にて達成できる。予備反応は通常加熱下の混合によって行い、70℃以上の温度で30分以上混合することが表面平滑性向上やタック経時変化抑制に効果的であり好ましい。より好ましくは70℃以上の温度で1時間以上混合することである。但し、予備反応を進めすぎると樹脂粘度が高くなりすぎ、フィルム化や繊維への含浸などのプリプレグ作製に必要なプロセスにとって不利となることもある。したがって、さらに好ましい予備反応条件は70～85℃の温度範囲にて1～3時間混合することである。固形ゴムをエポキシ樹脂と予備反応させる際はエポキシ樹脂として官能基数の少ないものとまず反応させ、次いで官能基数の多い、例えば4官能のエポキシを混合することが増粘程度を制御しやすいため好ましい。同様の理由にて4官能以上の官能基数を有するエポキシ樹脂はエポキシ

組成中の60%以下であることが好ましい。

熱硬化性樹脂の改質剤として無機粒子の添加も好ましい。タルク、ケイ酸アルミニウム、微粒子状シリカ、炭酸カルシウム、マイカ、モンモリロナイト、スメクタイト、カーボンブラック、炭化ケイ素、アルミナ水和物等が挙げられる。これらの無機粒子は、レオロジー制御すなわち増粘やチキソトロピー性付与効果大きい。なかでも微粒子状シリカは樹脂組成物に加えた際にチキソトロピー性発現効果大きいことが知られているが、そのみでなく樹脂組成物の粘弾性関数の温度依存性を減少し、プリプレグを扱う作業環境温度の変動があっても取扱性の悪化を防止できる。また、プリプレグ放置によるタック性の経時変化を小さくし、硬化物であるスキンパネルの表面平滑性を向上せしめ、ハニカムコアへの自己接着性に優れる効果を与えるため好ましい。

二酸化ケイ素を基本骨格とする微粒子状シリカとして、例えば、一次粒径の平均値は5～40nmの範囲にあるものがアエロジル（日本アエロジル（株）製）の商標にて市販されている。一次粒子径が40nm以下と細かいことが十分な増粘効果を与えるため好ましい。粒子径は電子顕微鏡にて評価する。比表面積としては50～400m<sup>2</sup>/gの範囲のものが好ましい。シリカの表面がシラノール基で覆われているものが一般的に用いられるが、シラノール基の水素をメチル基、オクチル基、ジメチルシロキサン等で置換した疎水性微粒子状シリカを用いることは樹脂の増粘効果、チキソトロピー性安定化の面および成形品の耐水性、圧縮強度に代表される力学物性を向上する面からより好ましい。

改質剤として固形ゴムを用いる場合、添加量は樹脂組成物全体に対して1～10重量%の範囲で添加することが好ましい。1重量%未満ではプリプレグのタック性が乏しく、ハニカムサンドイッチパネルのスキンパネル表面にピットや樹脂かすれが発生しやすい。一方、10重量%を超えると樹脂粘度が高すぎ、プリプレグへの含浸が困難になりやすい。より好ましい添加量は2～6重量%の範囲であり、さらに好ましくは2～4重量%の範囲である。

改質剤として無機粒子を添加する場合、樹脂組成物全体に対して0.8～8重量%の範囲で添加することが好ましい。0.8重量%未満ではハニカムサンドイ



ツチパネルのスキンパネル表面にピットや樹脂かすれが発生しやすく、一方、8重量%を超えると樹脂粘度が高すぎ、プリプレグへの含浸が困難になりやすい。より好ましい添加量は0.8～5重量%の範囲であり、さらに好ましくは1～3重量%の範囲である。固形ゴムと無機粒子は単独で使用してもよいが、併用したほうがスキンパネル表面のピット低減とプリプレグのタック性向上、経時変化抑制や成形物の耐熱性維持のためより好ましい。その場合のもっとも好ましい添加量は固形ゴム2～4重量%および無機粒子1～3重量%の範囲である。

改質剤として熱可塑性エラストマーを添加することも好ましい。特にポリエステル系またはポリアミド系の熱可塑性エラストマーが好ましく配合される。ポリエステル系またはポリアミド系の熱可塑性エラストマーを配合したエポキシ樹脂

組成物は、優れたタック性を示しながら、低粘度であり、ドレープ性、強化繊維への含浸性にも優れる。また、このような熱可塑性エラストマーを配合しない場合に比較して、樹脂の粘弾性関数の温度依存性、特に室温付近での変化が小さいため、プリプレグの取扱性の温度依存性が小さくなるため好ましい。従って、これを用いたプリプレグは、タック性、ドレープ性、品位ともに優れた特性を発現し得る。このような効果を得るためには、ポリエステル系またはポリアミド系エラストマーを熱硬化性樹脂100重量部に対して1～20重量部配合することが好ましい。ポリエステル系またはポリアミド系の熱可塑性エラストマーの融点は熱硬化性樹脂組成物の硬化後の耐熱性に影響を与えるため、100℃以上であることが好ましく、さらには140℃以上であることが好ましい。

さらに、ポリエステル系またはポリアミド系の熱可塑性エラストマーを含有する熱硬化性樹脂組成物が優れたタック性を維持しつつ、機械物性などの優れた複合材料物性を得るためには、熱硬化性樹脂に熱力学的に溶解可能な熱可塑性樹脂、特に水素結合性の官能基を有する熱可塑性樹脂を配合することが有効である。これは、マトリックス樹脂と強化繊維の間の接着性が改良されるためと推定される。

熱可塑性樹脂を改質剤として添加することは、ゴム、エラストマー類の添加に比較して弾性率や耐熱性の低下が小さいという観点から好ましい。未硬化状態の



熱硬化性樹脂に溶解する熱可塑性樹脂を添加することは、樹脂調整時や成形時に溶解しない熱可塑性樹脂微粒子を用いるより靱性向上効果が大きいと好ましい。特に、熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂との組み合わせとして、一旦、熱可塑性樹脂が溶解した後、硬化過程においてミクロ相分離構造を形成するものを選択することが靱性向上効果が大きくさらに好ましい。こうした熱可塑性樹脂添加剤として具体的にはポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリルアミド、共重合ナイロン、ダイマー酸系ポリアミド等が挙げられる。耐熱性や弾性率の低下が少なく靱性向上効果が大きいという観点からは、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミド、ポリアミド等のエンジニアリングプラスチックに属する熱可塑性樹脂の添加がより好ましい。また、

これらの熱可塑性樹脂が熱硬化性樹脂との反応性を有することは靱性向上および硬化樹脂の耐環境性維持の観点から好ましい。特に好ましい官能基としては、カルボキシル基、アミノ基、水酸基などを使用することができる。

本発明の熱硬化性樹脂組成物には、上記の添加剤の他に、これら以外的高分子化合物、反応性希釈剤、鎖延長剤、酸化防止剤などの添加物を含むことができる。

高分子化合物としては、種々の目的でエポキシ樹脂に可溶なものが配合できる。具体的には、欧州特許第475611号公報（対応特開平6-93103号公報）に記載されたような反応性シリコーンなどは硬化樹脂の靱性、延性を向上させ、未硬化樹脂の流動性の調節に効果的であり好ましい。

反応性希釈剤としては、1官能のエポキシ化合物が好ましく用いられる。具体的には、ブチルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、クレジルグリシジルエーテル、p-sec-ブチルグリシジルエーテル、p-tert-ブチルグリシジルエーテルなどが挙げられる。

鎖延長剤としては、ビスフェノール類が好ましく用いられる。具体的には、ビスフェノールA、ビスフェノールS、フルオレンビスフェノールなどが挙げられ

る。鎖延長剤を用いることで自己接着性がより優れたハニカムサンドイッチパネル用プリプレグを得ることができる。

酸化防止剤としては、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール (BHT)、ブチル化ヒドロキシアニソール、トコフェノールなどのフェノール系酸化防止剤、ジラウリル3, 3'-チオジプロピオネート、ジステアリル3, 3'-チオジプロピオネートなどの硫黄系酸化防止剤が好ましく用いられる。

本発明における熱硬化性樹脂組成物は、ASTM D 5045-91に基づいて測定される硬化後の破壊靱性値 $K_{Ic}$ が $1.0 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上となる熱硬化性樹脂組成物が特に好ましい。

硬化後の破壊靱性値 $K_{Ic}$ が $1.0 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上である熱硬化性樹脂組成物を用いることにより、硬化成形体としてのハニカムサンドイッチパネルの自己接着性評価の際、引き剥がし応力下での破壊進展が抑制され、クライミングドラムピール試験 (ノーメックスハニカムSAH1/8-8.0使用、繊維目付 $190 \text{ g/m}^2$ 、樹脂含有率44%の炭素繊維強化プリプレグをハニカムコアの上下ともに ( $\pm 45^\circ$ )

／ ( $\pm 45^\circ$ ) の2枚対称積層とする場合) において高い剥離強度を示す。破壊靱性値 $K_{Ic}$ が $1.2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上であることがより高いクライミングドラムピール強度を得るために好ましく、さらには破壊靱性値 $K_{Ic}$ が $1.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上であることが好ましい。

本発明における硬化後の破壊靱性値 $K_{Ic}$ が $1.0 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上となる熱硬化性樹脂組成物を得るための具体的な方法は、例えば次の方法が挙げられる。

すなわち、架橋点となる官能基間の分子量が大きい樹脂を用いたり、分子鎖延長剤の添加により架橋密度を低下させたり、組成物中に固形ゴム、液状ゴム、熱可塑性エラストマー、熱可塑性樹脂から選ばれる添加剤を配合することが好ましい。特に耐熱性と高靱性化効果の両立の観点から熱可塑性樹脂の添加が好ましい。その際、硬化過程においてミクロ相分離構造を形成するものを選択することが靱性向上効果が大きくさらに好ましい。この相分離構造のドメインの大きさ (両相連続構造の場合は相分離構造周期) は、強化繊維を高濃度に含む複合材料とするため $10 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、高靱性化効果が大きいという観点から $0.1 \mu$

m以上が好ましい。

こうした熱可塑性樹脂添加剤として具体的にはポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリルアミド、共重合ナイロン、ダイマー酸系ポリアミド等が挙げられるが、特に、耐熱性や弾性率の低下が少なく靱性向上効果が大きいという観点から、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミド、ポリアミド等のエンジニアリングプラスチックに属する熱可塑性樹脂の添加がより好ましい。また、これらの熱可塑性樹脂が熱硬化性樹脂との反応性を有することは靱性向上および硬化樹脂の耐環境性維持の観点から好ましい。特に好ましい官能基としては、カルボキシル基、アミノ基、水酸基などが挙げられる。

熱可塑性樹脂改質剤の数平均分子量は、1万以上であることが少量の添加において高靱性化効果をもたらすという観点から好ましい。しかし、数平均分子量が4千から1万のオリゴマ領域であっても添加に伴う粘度上昇がポリマに比較して小さいため大量に添加することができ、かえって高靱性化効果が大きい場合もある。

り好ましい。特に耐熱性の高いエンジニアリングプラスチック構造を有するオリゴマの場合、多量に添加しても樹脂全体の耐熱性を損なわないためオリゴマ領域の分子量であって良く、とりわけ反応性末端を有する場合に優れた高靱性化効果が得られやすい。

〔C〕は、樹脂微粒子である。

〔B〕としての熱硬化性樹脂を主体とするマトリックス樹脂と強化繊維織物〔A〕とを組合せてなるプリプレグ中に樹脂微粒子〔C〕が、混合分散されていることにより、プリプレグをハニカムコアに貼りつけた後コキュア成形することで得られるスキンパネルとハニカムコアの自己接着強度が大きく向上するのである。さらに、樹脂微粒子〔C〕が混合分散されていることにより、意外にもプリプレグのタック性の経時変化を抑制し、成形後のスキンパネルの表面平滑性を向上させ、また内部ポロシティを減少させる効果も有するのである。

また、この効果はカバーファクターが95%以上である織物プリプレグとしたと

きに、特に顕著になることを見出した。

樹脂微粒子〔C〕の存在や高いカバーファクターは、樹脂の繊維内部への沈み込みを抑制し、プリプレグのタック性維持やスキンパネルの表面平滑性向上に寄与するのである。

樹脂微粒子〔C〕としての微粒子の素材である樹脂は、主鎖に、炭素炭素結合、アミド結合、イミド結合、エステル結合、エーテル結合、カーボネート結合、ウレタン結合、チオエーテル結合、スルホン結合、カルボニル結合から選ばれる結合を有する熱可塑性樹脂であることが好ましいが、部分的に架橋構造を有してもさしつかえない。また、結晶性を有しても、非晶性であってもよい。特に、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンスルフィド、ポリアリレート、ポリエーテル、ポリエステル、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリウレタン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン等は耐熱性、靱性ともに優れ、樹脂微粒子〔C〕として適している。なかでもポリアミドは最も好ましく、ハニカムコア／スキンパネルの引き剥がし強度を大きく向上させる。ポリアミドのなかでもナイロン12、ナイロン11やナイロン6／12共重合体は、特に良好な接着強

度を与えるため好ましい。

樹脂微粒子〔C〕の素材を選択する場合、樹脂微粒子〔C〕の素材の弾性率が熱硬化性樹脂〔B〕の硬化物の弾性率より低い方がより高い接着強度を得るため好ましい。とりわけ、〔C〕の素材の曲げ弾性率が〔B〕の硬化物の曲げ弾性率の2／3以下、さらには1／2以下であることが好ましい。

樹脂微粒子〔C〕はプリプレグの樹脂中にまんべんなく均一分布する場合でも、スキンパネルとハニカムコアとの接着強度を向上し、プリプレグのタック性経時変化を抑制し、スキンパネル表面の平滑性を高める効果を有する。ただし、プリプレグ表面付近、すなわち成形後のハニカムコアとの接着面近傍に高濃度に分布させることも、スキンパネルの剛性や耐熱性を落とさずに接着強度を向上できる効果があり好ましい。また、スキンパネル表面付近に高濃度に分布することは

スキンパネルの剛性や耐熱性を落とさずに表面平滑性を向上できる効果があり好ましい。樹脂微粒子〔C〕の形態は球状、不定型粒子、多孔性粒子、アスペクト比の大きい繊維状粒子のいずれであっても良い。但し、真球状に近い方がプリプレグのタック経時変化抑制効果や自己接着性、成形体の表面平滑性も優れるため特に好ましい。

樹脂微粒子〔C〕が熱可塑性の樹脂微粒子である場合、その大きさは粒子径が $1 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲であることが好ましい。平均一次粒子径が $1 \mu\text{m}$ 未満ではスキンパネル／ハニカムコア間の接着強度向上効果が小さくなり、 $50 \mu\text{m}$ を超えると強化繊維の配列を乱し、強度低下を起こしたり含浸不良となる可能性がある。より好ましくは粒子径が $1 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲である。

ゴム微粒子も樹脂微粒子〔C〕として用いられる。

例えば、コア／シェル型ゴム粒子が挙げられるが、米国特許第4, 419, 496号公報、ヨーロッパ特許第45, 357号公報、特開昭55-94917号公報に開示された方法により製造される。市販のコア／シェル型ゴム粒子としては、例えば、パラロイドEXL2655（呉羽化学工業（株）製）TR2122（武田薬品工業（株）製）、EXL-2611、EXL-3387（Rohm & Haas社製）などが挙げられる。架橋ゴム粒子も樹脂微粒子〔C〕として好ましい。市販の架橋ゴム粒子としては、XER-71P、XER-91P（日本合成ゴム（株）

製）などが挙げられる。ゴム粒子径は、好ましくは $5 \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $1 \mu\text{m}$ 以下のものが用いられる。粒子径が $10 \mu\text{m}$ より大きいと、強化繊維にマトリックス樹脂を含浸させる際に、微粒子が均一に分散されずに高靱性化効果を得にくい。粒子径が $1 \mu\text{m}$ 以下の場合、強化繊維含有率が50体積%以上と高いコンポジットの場合でも繊維配向を乱さず、また、剥離強度向上効果が著しいため特に好ましい。

樹脂微粒子〔C〕の含有量は、〔B〕および〔C〕からなる樹脂硬化物中の2～15%の範囲にあることが好ましい。2%未満ではスキンパネル／ハニカムコア間の接着強度向上効果が劣り、15%を超えるとハニカムサンドイッチパネル



の強度低下を起こしたり、樹脂含浸不良となる可能性がある。

樹脂微粒子〔C〕が熱硬化性樹脂〔B〕と反応し得る官能基を有することは、自己接着性向上のため好ましい。好ましい官能基としてエポキシ基、カルボキシル基、水酸基等が挙げられる。

樹脂微粒子〔C〕の形態、大きさや存在分布状態の評価は、顕微鏡観察によって行う。光学顕微鏡でもよいが、走査型電子顕微鏡を用いる方が高倍率観察ができるため好ましい。粒子形態、大きさについてはプリプレグ中のマトリックス樹脂を適当な溶剤にて溶かし、粒子のみ溶解させずに濾別して顕微鏡観察する手法が好ましい。したがって、溶剤の種類は用いる樹脂微粒子およびマトリックス樹脂の種類に依存するが、塩化メチレン等の塩素系溶剤やアセトン、メチルエチルケトンといった溶剤が考えられる。微粒子の含有量はこうして濾別した微粒子重量と元のプリプレグ重量および溶け残った強化繊維の重量から計算できる。

微粒子のプリプレグ中の存在分布については、プリプレグ中の樹脂が流動しないように低温から約3週間～1ヵ月かけて少しずつ硬化せしめた後に研磨面を観察することが好ましい。素材分布状態を明確にするため、観察前に四酸化オスミウムや燐タングステン酸等により染色を行い、コントラストをつけることがより好ましい。

プリプレグの製造方法として、マトリックス樹脂を溶媒に溶解して低粘度化し、含浸させるウェット法と、加熱により樹脂を低粘度化し含浸させるホットメルト法（ドライ法）などの方法を使用することができる。ホットメルト法は、強化繊維

維とエポキシ樹脂組成物を離型紙などの上にコーティングしたフィルムを両側あるいは片側から重ね、加熱加圧することにより樹脂を含浸させプリプレグを作製する方法であり、樹脂含有量やプリプレグ厚みを制御しやすく、また、樹脂含浸時の圧力および温度の選択によりカバーファクターの高いプリプレグを得やすく、タック性の経時変化の少ないプリプレグを与え成形板の表面平滑性を向上させるためより好ましい。

〔D〕は、ハニカムコアである。



ハニカムコアとしては軽量でありながら高強度の構造体を形成できる点で、フェノール樹脂を含浸させたアラミド紙からなるノーマックスハニカムコアが特に好ましい。セルサイズは3～19mmの範囲が一般に用いられる。他にアルミハニカム、ガラス繊維強化プラスチック（GFRP）ハニカム、グラファイトハニカム、ペーパーハニカム等を用いてもよい。

ハニカムサンドイッチパネルを作製するためには、強化繊維とマトリックスとなる樹脂からなるプリプレグをハニカムコアの両面に数枚積層し、プリプレグ中の樹脂を硬化させながらハニカムコアに接着させる方法にて成形する。

ハニカムサンドイッチパネルの成形方法として、真空バッグ成形、真空バッグを用いたオートクレーブ成形、プレス成形等を挙げることができるが、高性能のハニカムサンドイッチパネルを得るためにはオートクレーブ成形が特に好ましい。一方、成形サイクルを短くし、高品位の表面平滑性を得るためにはプレス成形がより好ましい。特に、マトリックス樹脂としてフェノール樹脂を選択する場合、プレス成形を用いることが多い。

ハニカムサンドイッチパネルのスキンパネルとハニカムコア間の自己接着性はクライミングドラムピール強度（CDP）を用い評価した。織物プリプレグの積層構成は、ハニカムコアの上下ともに（±45°）／（±45°）の2プライの対称積層とした。マトリックス樹脂としてエポキシ樹脂を用いる場合、硬化条件としては、1.5℃／分で180℃まで昇温し、同温で2時間保持しオートクレーブ内で硬化した。その際、まず、ナイロンバッグをアルミニウムツール板上の積層体にかぶせ、バッグ内を真空状態に保った状態でオートクレーブに入れ、次に1.5kg／cm<sup>2</sup>まで圧力を与えたところでバッグ内の真空を常圧に戻し、

その後3kg／cm<sup>2</sup>まで昇圧してから昇温を行った。マトリックス樹脂としてフェノール樹脂を用いる場合には140℃で10分間、17kg／cm<sup>2</sup>の圧力にてプレス成形を行った。

本発明における物性の測定方法ならびに効果の評価方法は次の方法によって行った。

〔カバーファクター〕

まず、実態顕微鏡、たとえば株式会社ニコン社製実態顕微鏡SMZ-10-1を使用して、織物プリプレグの裏面側から光を当てながらプリプレグの表面を写真撮影する。これにより、織糸部分は黒く、織目部分は白く織物の透過光パターンが撮影される。光量はハレーションを起こさない範囲に設定する。次に、得られた写真をCCD(charge coupled device)カメラで撮影し、撮影画像を白黒の明暗を表わすデジタルデータに変換してメモリに記憶し、それを画像処理装置で解析し、全体の面積S1と、白い部分(織目部分)の面積S2とから次式のカバーファクター(Cf)を計算する。同様のことを、同じ織物について10箇所行い、その単純平均値をもってカバーファクターとする。

$$Cf = [(S1 - S2) / S1] \times 100$$

本発明においては、CCDカメラおよび画像処理装置として、株式会社ピアス社製パーソナル画像解析システムLA-525を使用した。なお、デジタルデータには織糸部分(黒い部分)と織目部分(白い部分)との境界に黒と白との中間部分が含まれる。この中間部分を織糸部分と織目部分に区別判定するしきい値を設定する必要がある。そのためモデルとして真のカバーファクターが75%の格子(透明な紙に幅6mmの黒色テープを縦横に格子状に貼りつけカバーファクターが75%となるようにしたもの)を作製し、それがカバーファクター75%として正しく認識されるように規格化を行った。

[ストランド引張強度]

JIS-R7601に基づいて測定した。

[引張弾性率E]

JIS-R7601に基づいて測定した。

[破壊ひずみエネルギー]

JIS-R7601に準拠して測定したときの引張強度( $\sigma$ : kgf/mm<sup>2</sup>)と、弾性率Eとを用いて、次式:  $W = \sigma^2 / 2E$ に基づいて算出する。

[フックドロップ値]

温度23℃、湿度60%の雰囲気中で炭素繊維束を垂直に吊り下げ、これに直径1mm、長さ100mm程度のステンレスワイヤーの上部および下部の20~30

mmを曲げ、12gの重りを下部に掛け、上部を繊維束に引っ掛け、30分経過後の重りの落下距離で表す値である。

〔熱硬化性樹脂組成物の硬化後の破壊靱性値 $K_{1c}$ 〕

A S T M D 5045-91に基づいて測定されるものであって、硬化樹脂の6mm厚の試験体を作製し、ノッチ付き3点曲げ法によって測定して求められた値である。

〔プリプレグのタック性評価〕

プリプレグのタック性評価として、プリプレグどうしを圧着後、引き剥す力を測定した。この測定法には、負荷応力、速度、時間、温度、湿度のパラメーターが存在する。本発明の実施例におけるタック性の評価に関しては、測定装置として“インストロン”4201型万能材料試験機（インストロン・ジャパン株式会社製）を使用して、以下の条件で測定した。

- ・ サンプル：50×50mm
- ・ 負荷速度：1mm/min.
- ・ 接着負荷：0.12MPa
- ・ 負荷時間：5±2sec
- ・ 剥離速度：10mm/min.
- ・ 環境：25℃、相対湿度50%

〔スキンパネル内ポロシティ〕

ハニカム成形体のスキンパネル内ポロシティは面積法によって定量化した。ハニカムコアの上面に織物プリプレグを上から（±45°）／（0°／90°）／（0°／90°）／（0°／90°）、ハニカムコア下面に（0°／90°）／（0°／90°）／（±45°）の構成にて積層し、上記条件にてプリプレグをハニカムコアに直接接着させ硬化した成形体の断面について顕微鏡写真を25

倍の倍率にて撮影し、長さ約26cm×幅約19cmのハニカム成形体を幅方向に切断し、下面のスキンパネル断面内のポロシティ面積をスキンパネルの断面積で除した数値を指標とした。この時、断面観察した全視野の中で最もポロシティの多い25.4mm長さの範囲を選び、ポロシティ面積を算出した。

〔スキンパネルの表面平滑性〕

ハニカム成形体のスキンパネルの表面平滑性は、次の方法によりパネルを成形し、表面粗さ計により評価した。

まず、ハニカムコアの両面に片面2プライの面对象になるように、 $(\pm 45^\circ)$  /  $(\pm 45^\circ)$  の構成にてプリプレグを積層した。このハニカムコアとプリプレグの積層体を、フッ素樹脂フィルムを敷いたアルミニウム板上に乗せ、成形を行った。このハニカムサンドイッチパネルのツール板側の表面平滑性をミットヨ（株）社製表面粗さ計サーフテスト301によって定量化した。触針により長さ8mmを評価し、その間にある最高点から5点を選んだ平均高さとは最低点から5点を選んだ平均高さとの差を求めた。これを5回実施し平均値を求めた。

〔クライミングドラムピール試験〕

ASTM D1781に従って行った。

なお、これらの試験に用いるハニカムコアとしては、エポキシ樹脂マトリックスの場合、ノーマックスハニカムSAH1/8-8.0（昭和飛行機（株）社製：SAH1/8-8.0、厚み12.7mm）を用いた。フェノール樹脂マトリックスの場合は、ノーマックスハニカムSAH1/8-3.0（昭和飛行機（株）社製：SAH1/8-3.0、厚み12.7mm）を用いた。

以下実施例によって本発明を詳細に説明する。

#### 実施例 1

ビスフェノールA型液状エポキシ（油化シェルエポキシ（株）社製Ep828）45重量部、クレゾールノボラック型固形エポキシ（住友化学工業（株）社製ESCN220）25重量部、カルボキシル基含有固形アクリロニトリルブタジエンゴム（日本ゼオン（株）製NIPOL1072）4重量部、ナイロン12微粒

子（東レ（株）製SP-500、平均粒子径 $5\mu\text{m}$ ）16重量部をニーダーで混練した。さらに、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン（住友化学工業（株）社製ELM434）30重量部、トリメチルシリル基で表面処理した微粒子シリカ（デグサ社製アエロジルR812）3重量部を加え混練した。ここに硬化剤として4,4'-ジアミノジフェニルスルホン38重量部を加え、 $60^\circ\text{C}$ にて3

0分攪拌しエポキシ樹脂組成物を調製した。樹脂を硬化させ破壊靱性を測定したところ $1.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ であった。硬化樹脂の $T_g$ は $214^\circ\text{C}$ であった。ちなみにナイロン12微粒子を除いた樹脂を硬化させ弾性率を測定したところ $3450 \text{ MPa}$ であった。ナイロン12の弾性率は $1080 \text{ MPa}$ であった。

樹脂組成物を離型紙上にコーティングし、樹脂目付が $66 \text{ g/m}^2$ の樹脂フィルムを作製した。この樹脂フィルムをプリプレグマシンにセットし、ストランド引張強度 $4.9 \text{ GPa}$ 、引張弾性率 $230 \text{ GPa}$ 、引張破断伸度 $2.1\%$ 、フックドロップ値 $170 \text{ mm}$ である東レ(株)製炭素繊維T700SC-12K(繊維数12000本、織度7200デニール)からなる炭素繊維平織織物(目付 $190 \text{ g/m}^2$ 、糸厚み $0.11 \text{ mm}$ 、糸幅/糸厚み比70.2)の両面から樹脂含浸をおこないプリプレグを得た。この時の含浸温度は $100^\circ\text{C}$ とした。作製されたプリプレグのカバーファクターは $99.2\%$ であった。積層、成形前のプリプレグのタック性を測定したところ $0.15 \text{ MPa}$ であった。この同じプリプレグを $25^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $50\%$ の環境に10日間放置した後のタック性は $0.12 \text{ MPa}$ であり経時変化は小さかった。またプリプレグのドレープ性は良好であった。

ハニカムコアとプリプレグの積層体をフッ素樹脂フィルムを敷いたアルミニウム板上に乗せ、積層体はナイロンフィルムで真空パックしオートクレーブ成形を行った。プリプレグとハニカムコア間には接着フィルムは挟まず、プリプレグを硬化させつつ直接ハニカムコアに接着させた。このようにして得られたハニカムサンドイッチパネルについてASTM D1781に従いクライミングドラムピール試験を行ったところ、 $15.4 \text{ ポンド} \cdot \text{インチ} / 3 \text{ インチ幅}$ の剥離強度を示した。

下側スキンパネル内のポロシティ含有率を求めるため、サンドイッチパネルの

横断面をサンドペーパーおよびアルミナ粉末で研磨し光学顕微鏡写真を撮影した。この写真からポロシティは $0.04\%$ と少なかった。また、ハニカムサンドイッチパネルのツール面側の表面粗さを測定したところ、 $3.8 \mu\text{m}$ であり優れていた。同パネルについて四酸化オスミウム染色の後、走査型電子顕微鏡による反



射電子像観察を行ったところスキンパネル中の樹脂リッチ部に多数の真球状ナイロン微粒子が均一に分布することが確認できた。

#### 比較例 1

ナイロン12微粒子を添加しないこと以外は実施例1と同様の手法にて樹脂組成物を調製した。樹脂を硬化させ破壊靱性を測定したところ $0.7 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ であった。ついで、実施例1と同様の手法にてプリプレグを得た。プリプレグのカバーファクターは99.4%であった。プリプレグのタック性を測定したところ $0.14 \text{ MPa}$ であった。この同じプリプレグを $25^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度50%の環境に10日間放置した後のタック性は $0.07 \text{ MPa}$ であり経時変化は大きかった。実施例1と同様の手法にて得たハニカムサンドイッチパネルについてクライミングドラムピール試験を行ったところ、9.8ポンド・インチ/3インチ幅の剥離強度であった。下側スキンパネル内のポロシティは0.21%であった。表面粗さを測定したところ、 $15.4 \mu\text{m}$ であった。

#### 比較例 2

プリプレグ作製時の含浸温度を $60^{\circ}\text{C}$ とした以外は、実施例1と同様の樹脂組成物を用い、同様の手法にてプリプレグを得た。プリプレグのカバーファクターは94.4%であった。プリプレグのタック性を測定したところ $0.15 \text{ MPa}$ であった。この同じプリプレグを $25^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度50%の環境に10日間放置した後のタック性は $0.08 \text{ MPa}$ であり経時変化は大きかった。実施例1と同様の手法にて得たハニカムサンドイッチパネルについてクライミングドラムピール試験を行ったところ、12.4ポンド・インチ/3インチ幅の剥離強度であった。下側スキンパネル内のポロシティは0.18%であった。表面粗さを測定したところ、 $14.9 \mu\text{m}$ であった。

#### 実施例 2

ビスフェノールF型液状エポキシ（大日本インキ化学工業（株）社製E p c 830）35重量部、ブロム化ビスフェノールA型固形エポキシ（大日本インキ化学工業（株）社製E p c 152）35重量部、カルボキシル基含有固形アクリロニトリルブタジエンゴム（ゼオンケミカル社製N I P O L 1472HV）5重量



部、ナイロン11微粒子D-30（日本リルサン（株）平均粒子径 $30\mu\text{m}$ ）16重量部をニーダーで混練した。さらに、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン（住友化学工業（株）社製ELM434）30重量部、ジメチルシリコン基で表面処理した微粒子シリカ（日本アエロジル社製アエロジルRY200）4重量部を加え混練した。ここに硬化剤として4、4'-ジアミノジフェニルスルホン40重量部を加え $60^{\circ}\text{C}$ にて30分攪拌しエポキシ樹脂組成物を調製した。樹脂を硬化させ破壊靱性を測定したところ $1.3\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ であった。硬化樹脂の $T_g$ は $203^{\circ}\text{C}$ であった。ちなみにナイロン11微粒子を除いた樹脂を硬化させ弾性率を測定したところ $3470\text{MPa}$ であった。ナイロン11の弾性率は $990\text{MPa}$ であった。

樹脂組成物を離型紙上に $70^{\circ}\text{C}$ でコーティングし、樹脂目付が $66\text{g}/\text{m}^2$ の樹脂フィルムを作製した。この樹脂フィルムをプリプレグマシンにセットし、実施例1と同様の東レ（株）製炭素繊維T700S-12Kからなる炭素繊維平織織物（目付 $190\text{g}/\text{m}^2$ ）の両面から樹脂含浸をおこないプリプレグを得た。この時の含浸温度は $100^{\circ}\text{C}$ とした。プリプレグのカバーファクターは97.9%であった。プリプレグのタック性を測定したところ $0.16\text{MPa}$ であった。この同じプリプレグを $25^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度50%の環境に10日間放置した後のタック性は $0.13\text{MPa}$ であり経時変化は小さかった。またプリプレグのドレープ性は良好であった。

実施例1と同様の手法にて得たハニカムサンドイッチパネルについてASTM D1781に従いクライミングドラムピール試験を行ったところ、 $13.4$ ポンド・インチ/3インチ幅の剥離強度を示した。

下側スキンパネル内のポロシティは0.08%と少なかった。また、ハニカム

サンドイッチパネルのツール面側の表面粗さを測定したところ、 $7.9\mu\text{m}$ であった。同パネルについて四酸化オスミウム染色の後、走査型電子顕微鏡による反射電子像観察を行ったところスキンパネル中の樹脂リッチ部に不定形ナイロン微粒子が均一に分布することが確認できた。

### 実施例3

ビスフェノールA型液状エポキシ（油化シェルエポキシ（株）社製E p 8 2 8、エポキシ当量1 8 9）4 0重量部、ビスフェノールA型固形エポキシ（油化シェルエポキシ（株）社製E p 1 0 0 1、エポキシ当量4 6 7）3 0重量部、カルボキシル基含有固形アクリロニトリルブタジエンゴム（日本ゼオン（株）製N I P O L 1 0 7 2）5重量部、ナイロン1 2微粒子（東レ（株）製S P - 5 0 0、平均粒子径5  $\mu$ m）1 6重量部をニーダーで混練した。ここにテトラグリシジルジアミノジフェニルメタン（住友化学工業（株）社製E L M 4 3 4）3 0重量部、トリメチルシリル基で表面処理した微粒子シリカ（デグサ社製アエロジルR 8 1 2）6重量部を加え混練した。さらに、硬化剤として4、4'-ジアミノジフェニルスルホン4 0重量部を加え6 0℃にて3 0分攪拌しエポキシ樹脂組成物を調製した。樹脂を硬化させ破壊靱性を測定したところ1. 7 M P a  $\cdot$  m<sup>1/2</sup>であった。硬化樹脂のT<sub>g</sub>は1 9 1℃であった。ちなみにナイロン1 2微粒子を除いた樹脂を硬化させ弾性率を測定したところ3 3 2 0 M P aであった。ナイロン1 2の弾性率は1 0 8 0 M P aであった。

樹脂組成物を離型紙上に6 5℃でコーティングし、樹脂目付が6 6 g/m<sup>2</sup>の樹脂フィルムを作製した。この樹脂フィルムをプリプレグマシンにセットし、実施例1と同様の東レ（株）製炭素繊維T 7 0 0 S C - 1 2 Kからなる炭素繊維平織織物（目付1 9 0 g/m<sup>2</sup>）の両面から樹脂含浸を行ないプリプレグを得た。この時の含浸温度は1 0 0℃とした。作製されたプリプレグのカバーファクターは9 9. 6%であった。プリプレグのタック性を測定したところ0. 1 4 M P aであった。この同じプリプレグを2 5℃、相対湿度5 0%の環境に1 0日間放置した後のタック性は0. 1 2 M P aであり経時変化は小さかった。またプリプレグのドレープ性は良好であった。

実施例1と同様の手法にて得たハニカムサンドイッチパネルについてA S T M D 1 7 8 1に従いクライミングドラムピール試験を行ったところ、1 9. 1 ポンド・インチ/3インチ幅の剥離強度を示した。

下側スキンパネル内のポロシティは0. 0 2%と少なかった。また、ハニカムサンドイッチパネルのツール面側の表面粗さを測定したところ、3. 8  $\mu$ mであり

優れていた。同パネルについて四酸化オスミウム染色の後、走査型電子顕微鏡による反射電子像観察を行ったところスキンパネル中の樹脂リッチ部に多数の真球状ナイロン微粒子が均一に分布することが確認できた。

#### 実施例 4

ナイロン 12 微粒子 SP-500 をナイロン 6/12 共重合微粒子オルガソール 3202D (アトケム (株)) に置き換えた以外は実施例 3 と同様の手法にて樹脂組成物を調製した。オルガソールは平均粒子径  $20\mu\text{m}$  の多孔性粒子であった。ついで、実施例 3 と同様の手法にてプリプレグ、ハニカムサンドイッチパネルを得た。プリプレグのカバーファクターは 99.1% であった。プリプレグのタック性を測定したところ 0.13 MPa であった。この同じプリプレグを  $25^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度 50% の環境に 10 日間放置した後のタック性は 0.11 MPa であり経時変化は小さかった。またプリプレグのドレープ性は良好であった。樹脂を硬化させ破壊靱性を測定したところ  $1.5\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  であった。硬化樹脂の  $T_g$  は  $190^{\circ}\text{C}$  であった。ちなみにナイロン 6/12 微粒子を除いた樹脂を硬化させ弾性率を測定したところ 3320 MPa であった。ナイロン 6/12 の弾性率は 1610 MPa であった。ハニカムサンドイッチパネルについてクライミングドラムピール試験を行ったところ、18.2 ポンド・インチ/3 インチ幅の剥離強度であった。下側スキンパネル内のポロシティは 0.07% であった。表面平滑性を測定したところ、 $6.1\mu\text{m}$  であった。同パネルについて四酸化オスミウム染色の後、走査型電子顕微鏡による反射電子像観察を行ったところスキンパネル中の樹脂リッチ部に多数の凹凸の多いナイロン微粒子の存在が確認できた。

#### 実施例 5

ナイロン 12 微粒子 SP-500 をナイロン 6 微粒子オルガソール 1002D (アトケム (株)) に置き換えた以外は実施例 3 と同様の手法にて樹脂組成物を調製した。オルガソールは平均粒子径  $20\mu\text{m}$  の多孔性粒子であった。ついで、実施例 3 と同様の手法にてプリプレグ、ハニカムサンドイッチパネルを得た。プリプレグのカバーファクターは 99.3% であった。プリプレグのタック性を測

定したところ0.16MPaであった。この同じプリプレグを25℃、相対湿度50%の環境に10日間放置した後のタック性は0.12MPaであり経時変化は小さかった。またプリプレグのドレープ性は良好であった。樹脂を硬化させ破壊靱性を測定したところ1.3MPa・m<sup>1/2</sup>であった。硬化樹脂のT<sub>g</sub>は192℃であった。ちなみにナイロン6微粒子を除いた樹脂を硬化させ弾性率を測定したところ3320MPaであった。ナイロン6の弾性率は2800MPaであった。ハニカムサンドイッチパネルについてクライミングドラムピール試験を行ったところ、14.2ポンド・インチ／3インチ幅の剥離強度であった。下側スキンパネル内のポロシティは0.11%であった。表面平滑性を測定したところ、8.7μmであった。同パネルについて四酸化オスミウム染色の後、走査型電子顕微鏡による反射電子像観察を行ったところスキンパネル中の樹脂リッチ部に多数の凹凸の多いナイロン微粒子の存在が確認できた。

#### 実施例6

炭素繊維織物をストランド引張強度3.53GPa、引張弾性率230GPa、引張破断伸度1.5%、フックドロップ値160mmである東レ（株）製炭素繊維T300-3K（繊維数3000本、織度1800デニール）からなる炭素繊維平織織物（目付193g/m<sup>2</sup>、糸厚み0.13mm、糸幅／糸厚み比12.1）とした他は実施例1と同様の手法にてプリプレグを得た。プリプレグのカバーファクターは96.4%であった。プリプレグのタック性を測定したところ0.15MPaであった。この同じプリプレグを25℃、相対湿度50%の環境に10日間放置した後のタック性は0.10MPaであった。またプリプレグのドレープ性は良好であった。

実施例1と同様の手法にて得たハニカムサンドイッチパネルについてASTM D1781に従いクライミングドラムピール試験を行ったところ、14.1ポンド・インチ／3インチ幅の剥離強度を示した。

下側スキンパネル内のポロシティは0.11%であった。また、ハニカムサンドイッチパネルのツール面側の表面粗さを測定したところ8.6μmであった。同パネルについて四酸化オスミウム染色の後、走査型電子顕微鏡による反射電子像

観察を行ったところスキンパネル中の樹脂リッチ部に多数の真球状ナイロン微粒子が均一に分布することが確認できた。

#### 実施例 7

ビスフェノール A 型固形エポキシ (油化シェルエポキシ (株) 社製 E p 1 0 0 1、エポキシ当量 4 6 7) 4 5 重量部、ビスフェノール A 型液状エポキシ (油化シェルエポキシ (株) 社製 E p 8 2 8、エポキシ当量 1 8 9) 3 0 重量部、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン (住友化学工業 (株) 社製 E L M 4 3 4) 2 5 重量部、水酸基末端ポリエーテルスルホン (三井東圧 (株) 社製 5 0 0 3 P) 3 0 重量部を加えニーダー中で 1 3 0 °C にて 2 時間混練した。ここにナイロン 1 2 微粒子 (東レ (株) 製 S P - 5 0 0、平均粒子径 5  $\mu$  m) 1 2 重量部および硬化剤として 4、4'-ジアミノジフェニルスルホン 2 5 重量部を加え、6 0 °C にて 3 0 分攪拌しエポキシ樹脂組成物を調製した。樹脂を硬化させ破壊靱性を測定したところ 1. 8 M P a  $\cdot$  m<sup>1/2</sup> であった。硬化樹脂の T<sub>g</sub> は 1 7 8 °C であった。硬化樹脂破断面の走査型電子顕微鏡によって、約 3  $\mu$  m の平均粒径のドメインを有するミクロ相分離構造の存在が確認できた。

樹脂組成物を離型紙上にコーティングし、樹脂目付が 6 6 g / m<sup>2</sup> の樹脂フィルムを作製した。この樹脂フィルムをプリプレグマシンにセットし、ストランド引張強度 4. 9 G P a、引張弾性率 2 3 0 G P a、引張破断伸度 2. 1 %、フックドロップ値 1 7 0 mm である東レ (株) 製炭素繊維 T 7 0 0 S C - 1 2 K (繊維数 1 2 0 0 0 本、織度 7 2 0 0 デニール) からなる炭素繊維平織織物 (目付 1 9 0 g / m<sup>2</sup>、糸厚み 0. 1 1 mm、糸幅 / 糸厚み比 7 0. 2) の両面から樹脂含浸をおこないプリプレグを得た。この時の含浸温度は 1 0 0 °C とした。作製され

たプリプレグのカバーファクターは 9 8. 3 % であった。プリプレグのタック性、ドレープ性は良好であった。

ハニカムコアとプリプレグの積層体をフッ素樹脂フィルムを敷いたアルミニウム板上に乗せ、積層体はナイロンフィルムで真空パックしオートクレーブ成形を行った。プリプレグとハニカムコア間には接着フィルムは挟まず、プリプレグを



硬化させつつ直接ハニカムコアに接着させた。このようにして得られたハニカムサンドイッチパネルについてASTMD1781に従いクライミンドラムピール試験を行ったところ、19.3ポンド・インチ／3インチ幅の剥離強度を示した。

### 比較例3

ナイロン12微粒子を添加しないこと以外は実施例7と同様の手法にて樹脂組成物を調製した。破壊靱性を測定したところ0.9MPa・m<sup>1/2</sup>であった。ついで、実施例1と同様の手法にてプリプレグを得た。プリプレグのカバーファクターは98.4%であった。実施例1と同様の手法にて得たハニカムサンドイッチパネルについてクライミングドラムピール試験を行ったところ、8.8ポンド・インチ／3インチ幅の剥離強度であった。

### 産業上の利用可能性

本発明によれば、ハニカムサンドイッチパネルを成形した際にスキンパネルの表面ポロシティ、ピット低減、平滑性に優れ、内部ポロシティが少なく且つ、優れた自己接着性を有しタック性の経時変化の少ない織物プリプレグが得られる。

## 【国際調査報告】

|  |  |  |  |
|--|--|--|--|
| 国際調査報告   |  | 国際出願番号 PCT/J P 98/03095                                |  |
| A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  |  |  |  |
| Int. Cl. C 08 J 5/24, B 32 B 3/12, B 32 B 5/28   |  |  |  |
| B. 調査を行った分野  |  |  |  |
| 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))   |  |  |  |
| Int. Cl. C 08 J 5/24, B 32 B 3/12, B 32 B 5/28   |  |  |  |
| 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの<br>日本国実用新案登録公報 1996-1998年<br>日本国実用新案公報 1926-1996年<br>日本国公開実用新案公報 1971-1998年<br>日本国登録実用新案公報 1994-1998年   |  |  |  |
| 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  |  |  |  |
| C. 関連すると認められる文献  |  |  |  |
| 引用文献の<br>カテゴリー*  | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示  | 関連する<br>請求の範囲の番号                                       |  |
| X  | J P, 4-294136, A (東レ株式会社), 19. 10月. 1992 (19. 10. 92), 特許請求の範囲, 第2頁第2欄第8~50行, 第3頁第4欄第30行~第5欄第15行, 第4頁第6欄第14~37行, 第5頁第7欄第40行~第10欄第43行 (ファミリーなし) | 1-30   |  |
| X  | J P, 7-227939, A (東レ株式会社), 29. 8月. 1995 (29. 08. 95), 特許請求の範囲, 第2頁第1欄第30行~第2欄第27行, 第3頁第3欄第1~9行, 第4頁第5欄第6行~第6欄第44行, 第5頁第8欄第36~39行 (ファミリーなし)     | 1-30   |  |
| <input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。  |  |  |  |
| * 引用文献のカテゴリー<br>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの<br>「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの<br>「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)<br>「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献<br>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献<br>「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの<br>「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの<br>「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの<br>「&」 同一パテントファミリー文献 |  |  |  |
| 国際調査を完了した日<br>29. 09. 98   |  | 国際調査報告の発送日<br>06.10.98                                 |  |
| 国際調査機関の名称及びあて先<br>日本国特許庁 (ISA/J P)<br>郵便番号100-8916<br>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号  |  | 特許庁審査官 (権限のある職員)<br>石井 敏久<br>電話番号 03-3581-1101 内線 3429 |  |

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 98/03095

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |   |                  |
|-----------------------|---|------------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*       | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示   | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
| Y                     | J P, 5-1159, A (アモコ・コーポレーション), 8. 1<br>月, 1993 (08. 01. 93), 特許請求の範囲, 第2頁第2<br>欄第25行~第3頁第3欄第28行, 第4頁第5欄第15行~第6<br>欄第49行, 第5頁第7欄第24行~第6頁第9欄第49行, &U<br>S, 5169710, A, &NL, 9101120, A, &FR,<br>2678210, A1, SE, 9102018, A | 1-30             |
| A                     | J P, 61-24439, A (旭コンポジット株式会社), 3. 2<br>月, 1986 (03. 02. 86), 特許請求の範囲, 第2頁上右<br>欄第10~20行, 第3頁上左欄第5~同頁下左欄第2行 (ファミ<br>リーなし)   | 1-30             |

---

(注) この公表は、国際事務局 (W I P O) により国際公開された公報を基に作成したものである。

なおこの公表に係る日本語特許出願 (日本語実用新案登録出願) の国際公開の効果は、特許法第 1 8 4 条の 1 0 第 1 項 (実用新案法第 4 8 条の 1 3 第 2 項) により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。